

*ACTIVITÉ PHYTOHORMONALE ET VINYLOGIE**I. Vinylogues monoéthyléniques des acides benzoïques*

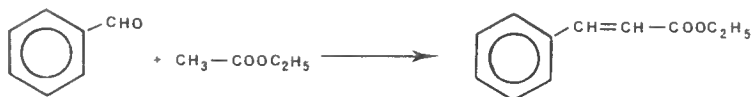
Par D. MOLHO, J. CARBONNIER et M. C. JARREAU

Depuis fort longtemps les chimistes avaient constaté le rôle particulier que joue la présence d'une double liaison dans la molécule. Mais il fallut attendre les études récentes concernant la nature de cette double liaison pour comprendre les phénomènes inhérents à la vinylogie.

Une unité vinyle se compose de deux atomes de carbone portant chacun un hydrogène et unis par une double liaison : — HC = CH —

De par sa structure, un tel groupement a la propriété de permettre les transferts électroniques ; par exemple l'effet inductif d'un halogène, qui normalement ne se ressent plus au-delà de deux liaisons simples, peut se transmettre plus loin dans la molécule par l'intermédiaire des doubles liaisons. C'est ainsi que : l'acide chloro-crotonique Cl — CH₂ — CH = CH — COOH a une acidité comparable à celle de l'acide chloracétique Cl — CH₂ — COOH tandis que l'acide chlorobutyrique Cl — CH₂ — CH₂ — CH₂ — COOH a une acidité beaucoup plus faible.

De même, en chimie organique, il est connu que la présence d'un carbonyle dans une molécule rend mobiles les hydrogènes portés par le carbone situé en alpha de ce carbonyle ; c'est ce qui explique la condensation du benzaldéhyde sur l'acétate d'éthyle selon CLAISEN (1).



Si maintenant nous condensons (2) du crotonate de méthyle sur du benzaldéhyde, nous obtenons une condensation selon le même mécanisme.



L'effet du carbonyle a été ressenti par les hydrogènes à travers la double liaison ; cette propriété est appelée principe de vinylogie, principe que FUSON (3) a énoncé comme la possibilité d'insérer un ou plusieurs vinyles entre les extrémités R et R' d'une molécule, sans changer qualitativement la réactivité des deux extrémités de cette molécule.

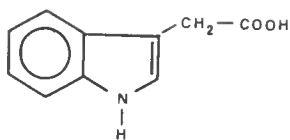


Or, les chimistes constatent très souvent que les modifications biologiques, que subissent les molécules *in vivo*, obéissent aux règles de la chimie organique et, puisque sur le plan chimique et physicochimique le principe de vinylogie a une réalité tangible, on peut se demander si ce principe n'a pas quelques conséquences biologiques. D'autant que, dès 1924 (4), cette idée avait trouvé des applications pharmacologiques : MENTZER (5) rapporte un certain nombre d'exemples dans la série de la novocaïne, montrant qu'il est possible de multiplier le nombre de groupements vinyles, sans modifier la propriété anesthésique de la substance d'origine ; ceci à condition que les doubles liaisons soient conjuguées. En effet, la réduction d'une seule d'entre elles suffit à faire disparaître l'activité.

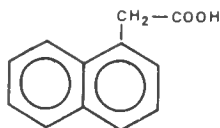
Le but du présent travail est de vérifier si le principe de vinylogie peut s'appliquer à un domaine biologique particulier : celui des phytohormones.

Parmi les phytohormones on distingue aujourd'hui divers groupes de substances selon leur rôle dans la plante. C'est ainsi que se sont différenciés, grâce à l'emploi de tests adaptés, les auxines, les antiauxines, les kinétines, les gibberellines, les antigéotropiques et tout récemment les abscissines.

Depuis les travaux de KÖGL et KOSTERMANS (6), on sait que l'acide β -indolyl-acétique (A.I.A.) est un facteur de croissance. Cette substance est maintenant considérée comme l'auxine type. Universellement répandue chez les végétaux supérieurs, elle est indispensable à tous les phénomènes de croissance.



A I. A.



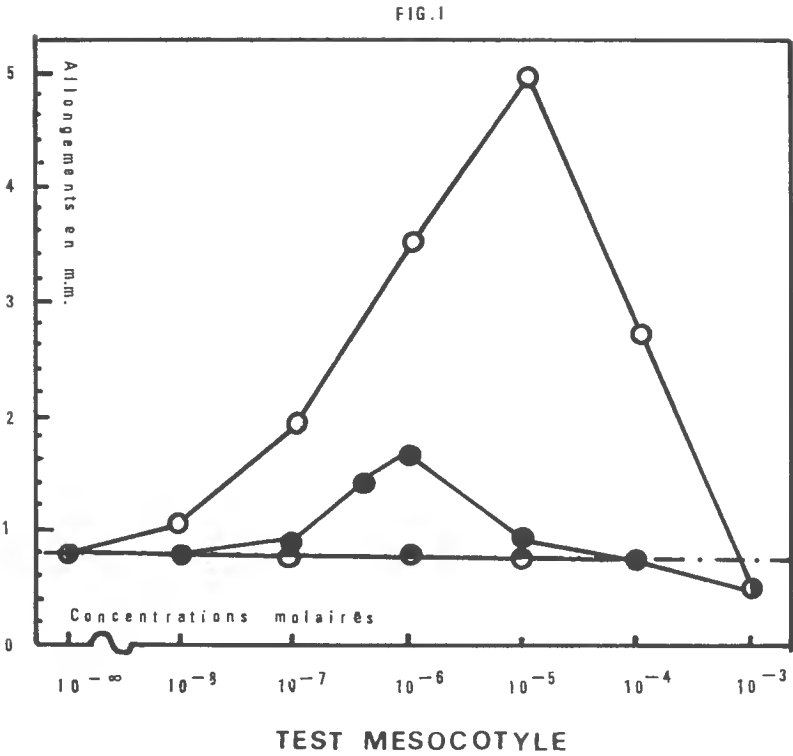
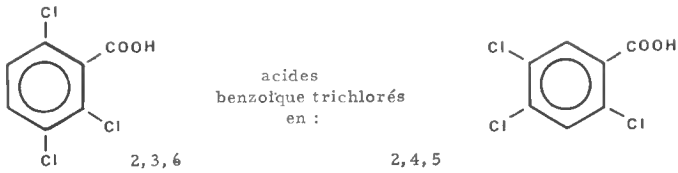
A N A

L'activité des auxines est double : à faible concentration, elles stimulent la croissance des tiges et inhibent l'allongement des racines ; à forte concentration, elles inhibent aussi la croissance des tiges. On parle de doses supra-optimales.

Les antiauxines ont l'effet inverse, à savoir : à faible concentration elles accélèrent la croissance des racines et la ralentissent à forte concentration, tandis qu'elles inhibent l'allongement des organes du type tige (mésocotyle, coléoptile).

Par analogie structurale, les chimistes ont réussi à préparer toute une série de substances présentant une activité comparable à celle de l'A.I.A. ; ce furent tout d'abord l'acide 1-naphtyl-acétique (A.N.A.) (isostère de l'A.I.A.), puis les dérivés des acides phénoxy-acétique, phényl-acétique, naphtoxy-acétique, etc...

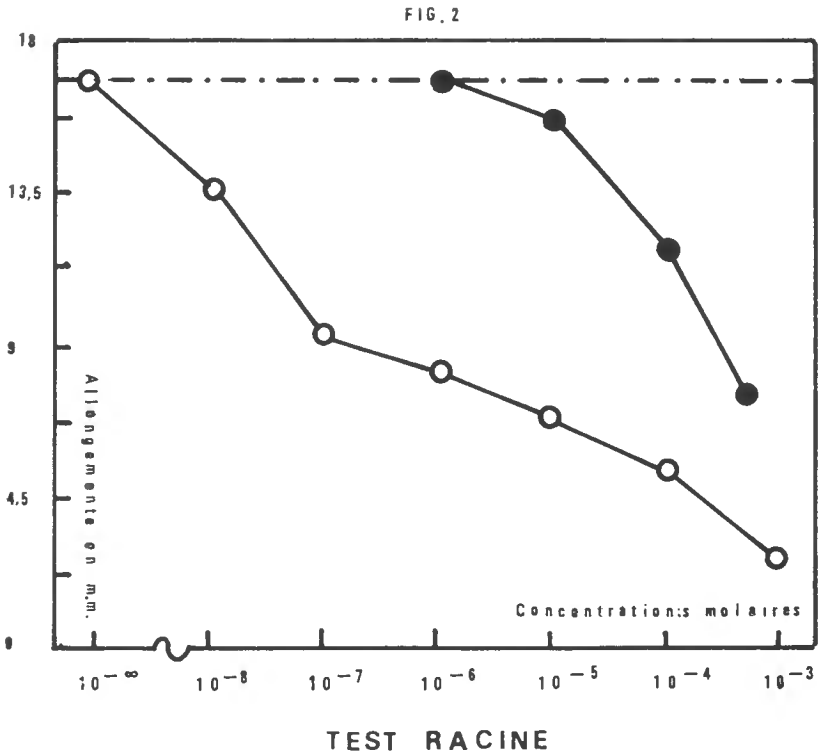
De même que l'isostérie sert de moyen pour préparer des analogues structuraux à l'A.I.A., nous pouvons imaginer des analogues de substances auxinomimétiques en nous appuyant sur le principe de vinylogie. Nous avons choisi d'étudier l'acide 2, 3, 6 trichlorobenzoïque. Déjà VELDSTRA (7) avait mis en évidence, sur le « pea test », l'existence de certains caractères auxiniques de ce produit, tandis que son isomère chloré en 2, 4, 5 était sans action.



- Ac. 2, 3, 6 trichlorobenzoïque
- Ac. 2, 4, 5 trichlorobenzoïque
- A. I. A.

FIG. 1. — Le test mésocotyle d'avoine de Nitsch se pratique sur un segment d'organe réagissant aux auxines selon le type tige. La croissance du premier entrenœud ou mésocotyle est inhibée par la lumière, aussi la germination se fait à l'obscurité totale. Des segments de 4 mm de long sont prélevés sur des plantules âgées de 64 heures ; ces opérations se font en lumière verte. Les segments de mésocotyle sont ensuite placés dans des tubes contenant la solution test ; ceux-ci sont placés à l'obscurité dans un clinostat. Les mesures se font après 24 heures. Sur ce test, l'acide 2, 3, 6 trichlorobenzoïque se conduit comme une auxine ; bien que plus faible que l'A. I. A. cette substance stimule la croissance du mésocotyle. Par contre, son isomère de position, l'acide 2, 4, 5 trichlorobenzoïque, est sans action.

Nous avons pu montrer grâce à des tests plus rigoureux [test mésocotyle de NIRSCH (8) et test racine de lin d'ÅBERG (9) modifié (10)] que l'acide 2, 3, 6 trichlorobenzoiïque est réellement une auxine, plus faible certes que l'A.I.A., mais que cette activité est indiscutable. Par contre l'acide 2, 4, 5 trichlorobenzoiïque est dénué de toute activité (fig. 1 et 2).



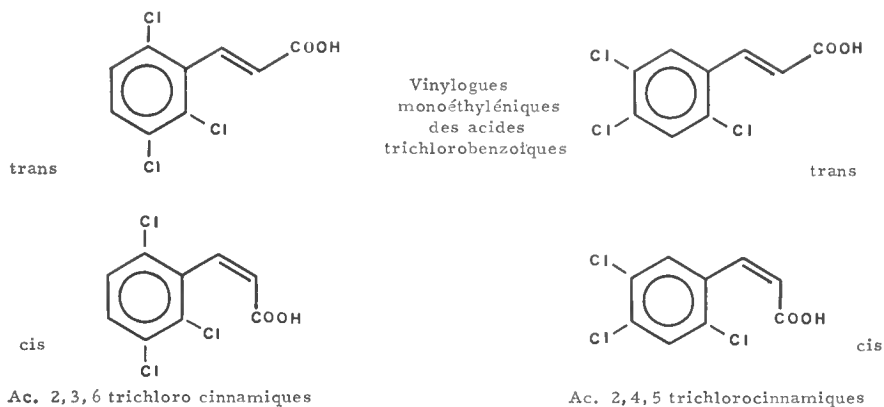
- Ac. 2, 3, 6 trichlorobenzoiïque
- A. I. A.

FIG. 2. — Le test racine de lin d'Åberg se pratique sur des plantules entières, étiolées, âgées de 24 heures. Vingt de ces plantules sont ensuite placées dans des boîtes de Pétri contenant la solution test. La mesure de l'allongement est faite après 22 heures durant lesquelles les boîtes sont maintenues à l'obscurité à 25°C. Sur ce test l'acide 2, 3, 6 trichlorobenzoiïque inhibe l'allongement des racines de lin. Bien que plus faible que l'A.I.A. c'est indéniablement une auxine.

Il est à remarquer que, d'une part, toutes les substances connues pour posséder une activité auxinique possèdent une fonction acide, que, d'autre part, l'acide benzoïque non substitué n'a aucun pouvoir phytohormonal, donc la présence d'atomes de chlore, convenablement placés sur le noyau, est indispensable à l'existence de toute activité.

Nous pouvons donc raisonnablement supposer que cette activité est liée à la présence, sur la même molécule, de deux motifs structuraux : les chlores et le carboxyle.

Nous avons vu que la transmission par vinylogie d'une propriété chimique ou physicochimique liée à deux groupements d'atomes (l'acidité par exemple) est bien établie. On peut dès lors se demander si l'activité biologique se maintiendra dans une molécule vinylogue d'une auxine. En d'autres termes, ajoutons un groupement vinyle à l'acide 2, 3, 6 trichlorobenzoïque et à l'acide 2, 4, 5 trichlorobenzoïque, et examinons quelles sont les propriétés phytohormonales des acides trichlorocinnamiques formés.

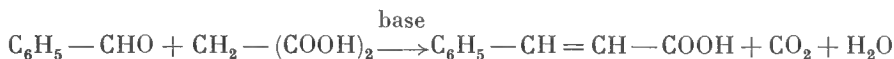


Cependant, créer une double liaison supplémentaire, entraîne *a priori* deux problèmes :

1) Du point de vue chimique, la création d'une double liaison autorise l'existence de deux produits différant par leur isométrie géométrique. Chaque acide benzoïque aura donc deux vinylogues monoéthyléniques : un dérivé cis et un dérivé trans.

2) Du point de vue biologique, il est habituellement admis qu'une substance a un pouvoir auxinique si, entre autres conditions, elle possède deux points particuliers. En effet, la réaction de croissance ne peut avoir lieu que si la molécule se fixe par deux points sur un site réceptif biologique (19). Or, en ajoutant une double liaison, nous avons augmenté la taille de la molécule et l'on peut imaginer que la distance séparant ces deux points (dont l'un est indéniablement le COOH) ne convienne plus au substrat biologique ; si tant est que la théorie des deux points d'attache corresponde à la réalité.

Ces acides cinnamiques ont été préparés par la méthode de DOEBNER, consistant en une condensation entre un aldéhyde benzoïque et l'acide malonique, à 120°C., en présence de pyridine et de pipéridine. On aboutit toujours à l'isomère trans.



L'acide 2, 4, 5 trichlorocinnamique trans a été préparé pour la première fois par SEELIG (11) et le 2, 3, 6 par Böck (12). Tous deux utilisaient la réaction de Perkin (condensation entre un malonate et un aldéhyde benzoïque en présence d'anhydride acétique et d'acétate de sodium). Nous lui avons préféré la réaction

de DOEBNER, cette dernière étant plus rapide et conduisant à de meilleurs rendements.

Les isomères cis de ces substances n'avaient pas encore été décrits. Ils sont d'un accès plus aisé que l'acide cis cinnamique non substitué, car plus stables. On les obtient par irradiation U. V. des dérivés trans correspondants. On opère au moyen d'une lampe à vapeur de mercure émettant 30 W. dans la région de 2540 Å. La source à U. V. est placée dans une enceinte en quartz, réfrigérée par une circulation d'eau. La lampe est placée au cœur de la solution contenant 1/100^e de mole d'acide trichlorocinnamique trans dans l'éthanol à 95 %, on obtient ainsi les acides, 2, 3, 6 trichlorocinnamique et 2, 4, 5 trichlorocinnamique cis avec un rendement de 15 %. L'irradiation se fait sous réfrigération durant une nuit.

Ces corps étant plus stables que ne le sont généralement les dérivés de cette série, il est possible de les purifier par recristallisations successives dans l'éther de pétrole. La pureté est indiquée par la constance du point de fusion après diverses recristallisations, ainsi que par la disparition des bandes caractéristiques de la forme trans en spectrographie I.R.

l'acide 2, 3, 6 trichlorocinnamique cis fond à 156°C ;

l'acide 2, 4, 5 trichlorocinnamique cis à 142°C.

Du point de vue de la spectrométrie infra-rouge, une bande à 10,3 μ est caractéristique de la forme trans, tandis que les isomères cis ont une bande intense à 12,2 μ , absente dans le spectre des dérivés trans.

En spectrographie ultraviolette, les acides chlorocinnamiques cis présentent en comparaison du dérivé correspondant trans, un déplacement de la bande d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.

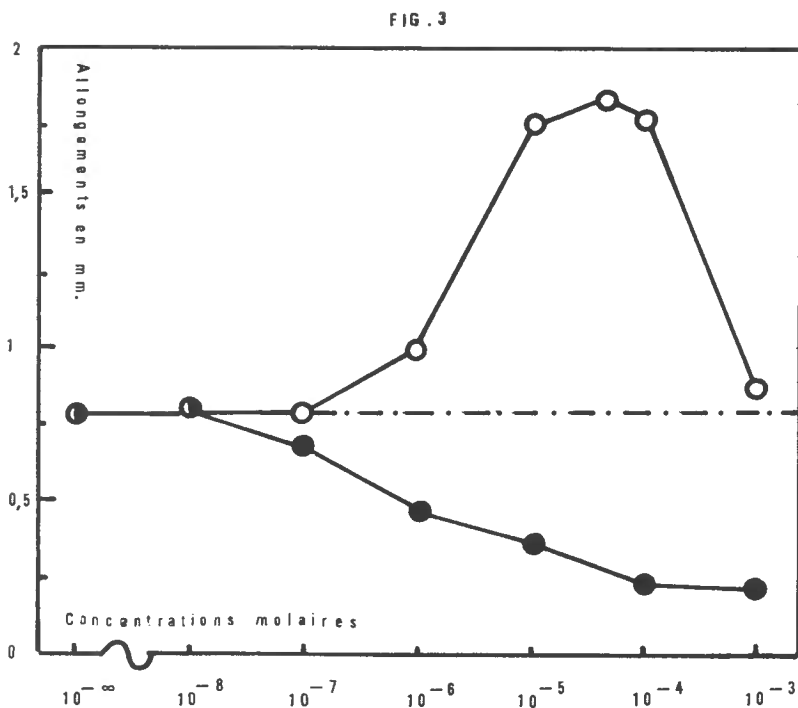
LINDENFORS (13) signale que, dans les spectres U.V. des acides mono et dichlorocinnamiques qu'il a étudiés, l'écart entre les λ max. des isomères cis et trans est de 80 Å. Comme on le voit dans le tableau suivant, cette valeur se confirme ici et paraît avoir une signification générale.

ACIDES CINAMMIQUES	λ max.	ϵ
2, 3, 6 trichloro trans	273 nm.	1,9.10 ⁴
» cis.	265 nm.	1,1.10 ⁴
2, 4, 5 trichloro trans	273 nm.	1,2.10 ⁴
» cis.	265 nm.	8.10 ³

Nous avons ensuite soumis ces deux couples d'acides cinnamiques aux deux tests d'allongement rectiligne : mésocotyle d'avoine et racine de lin (fig. 3, 4, 5 et 6).

De l'examen de ces résultats, il ressort que l'isomérisation trans confère à la molécule une activité en sens opposé à celui de l'acide cis. Nous avons estimé, sur le mésocotyle d'avoine, l'activité de l'acide 2, 3, 6 trichlorocinnamique cis à 10 % de celle de P.A.I.A. Les isomères trans inhibent la croissance du mésocotyle et cette activité antagoniste est confirmée par la stimulation de la pousse de la racine de lin.

La vinylogie nous explique parfaitement l'activité de l'acide 2, 3, 6 trichlorocinnamique cis. Afin de savoir si le vinylogue de l'acide 2, 3, 6 trichlorobenzoïque est plus, moins ou aussi actif que ce dernier, nous avons cherché quelles étaient les proportions respectives de ces substances nécessaires pour restituer une croissance égale à celle du témoin, lorsque cette croissance est déprimée par une quantité donnée d'antagoniste.



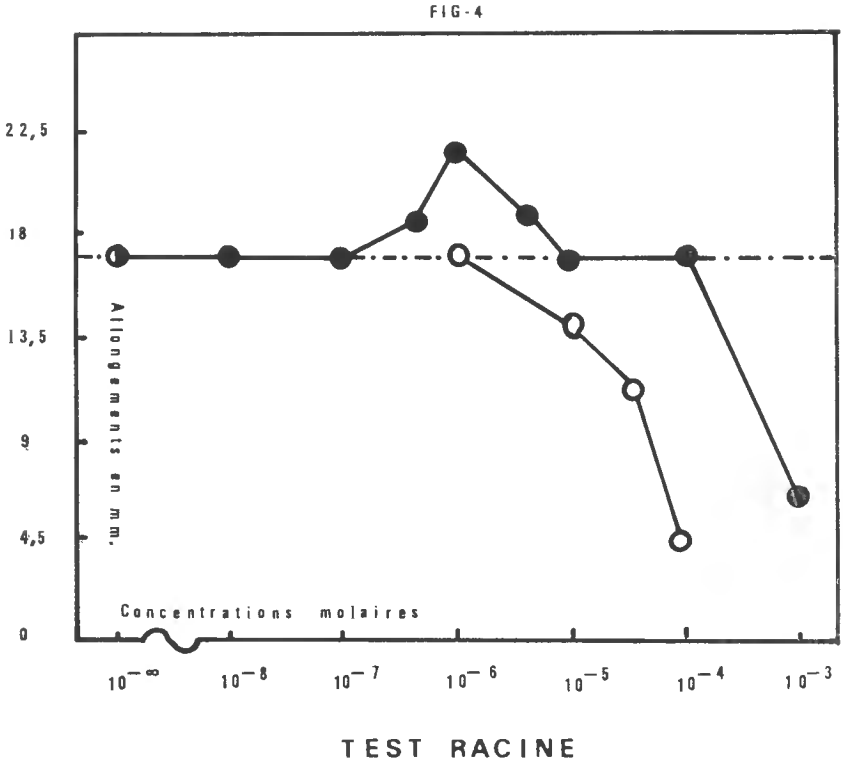
TEST MESOCOTYLE

- Ac. 2, 3, 6 trichlorocinnamique trans
- Ac. 2, 3, 6 trichlorocinnamique cis

FIG. 3. — Sur le test mésocotyle d'avoine l'acide 2, 3, 6, trichlorocinnamique cis se comporte comme une auxine. Par contre son isomère géométrique, l'acide 2, 3, 6 trichlorocinnamique trans présente sur ce même test une activité antiauxinique puisqu'il ralentit la croissance d'un organe de type tige. Le principe de vinylogie semble expliquer ces activités, tout en respectant l'importance de l'isomérisation géométrique.

Nous avons pu ainsi constater que l'acide 2, 3, 6 trichlorobenzoïque est très légèrement plus actif que son vinylogue monoéthylénique cis (il faut en effet $4 \cdot 10^{-6}$ M. d'acide 2, 3, 6 trichlorocinnamique cis pour obtenir le même effet que celui provoqué par $1,3 \cdot 10^{-6}$ M. d'acide 2, 3, 6 trichlorobenzoïque.) Cependant, sur le test mésocotyle, nous constatons que l'acide 2, 4, 5 trichlorocinnamique cis se comporte comme une auxine (nous avons estimé son activité à 4 % de celle de l'A.I.A.) alors qu'il est vinylogue d'un acide benzoïque inactif.

Quant à son isomère trans il inhibe la croissance du mésocotyle, comme le ferait une antiauxine. Bien plus sur le test racine de lin, cette substance se comporte vraiment comme une antiauxine en stimulant la croissance de la racine. Sur ce même test racine, l'acide 2, 4, 5 trichlorocinnamique cis n'a provoqué qu'une inhibition relativement faible, mais tout de même suffisante pour que l'on puisse noter une action de type auxinique confirmant ainsi les résultats obtenus sur le mésocotyle d'avoine.

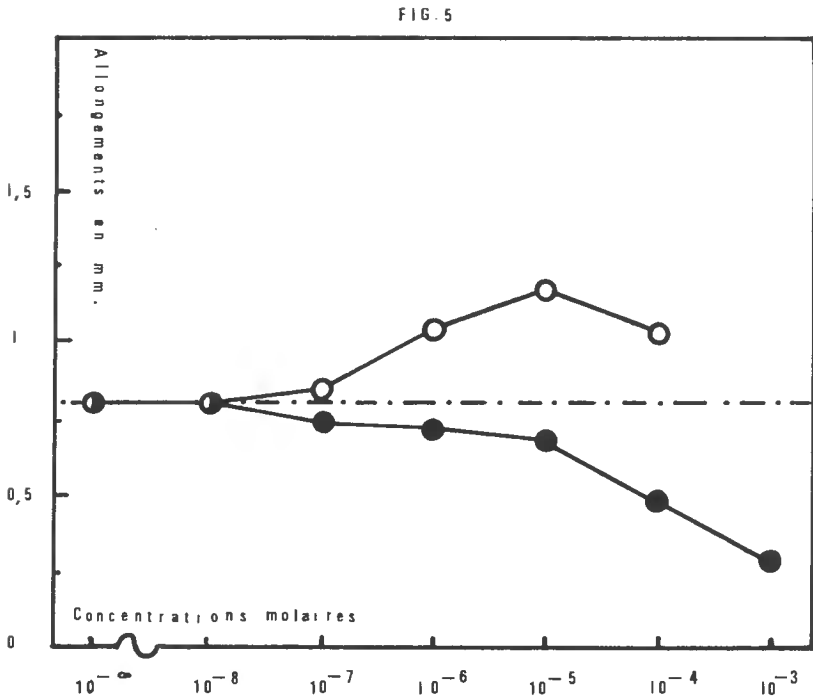


- Ac. 2, 3, 6 trichlorocinnamique trans
- Ac. 2, 3, 6 trichlorocinnamique cis

FIG. 4. — Sur le test racine de lin l'acide 2, 3, 6 trichlorocinnamique cis se comporte comme une auxine puisqu'il ralentit la croissance de la racine. Par contre, son isomère géométrique, l'acide 2, 3, 6 trichlorocinnamique trans, présente sur ce même test une activité antiauxinique. Ces résultats confirment ceux obtenus sur le test mésocotyle d'avoine.

L'activité de ce composé étant très faible, on pouvait se demander s'il ne s'agissait pas d'erreurs expérimentales. C'est pourquoi, nous avons ajouté aux racines inhibées par $5 \cdot 10^{-5}$ M. d'acide 2, 4, 5 trichlorocinnamique cis, une concentration de 10^{-6} M. d'une antiauxine ; la valeur de la croissance obtenue est la résultante des deux effets, ce qui nous permet d'affirmer l'existence d'une activité auxinique non négligeable liée à l'isomérisation cis.

Au cours du même test racine de lin, l'acide 2, 4, 5 trichlorocinnamique trans s'est comporté comme une antiauxine. Afin d'avoir confirmation de l'existence de l'activité antiauxinique de l'acide 2, 4, 5 trichlorocinnamique trans nous avons ajouté à la solution test une concentration de 10^{-6} M. d'A.I.A. ; si le produit n'avait pas eu d'action nous aurions eu une inhibition de 50 % (valeur que donne l'A.I.A. seul à cette concentration). Le fait que cette dépression soit seulement de 30 % démontre l'existence d'un pouvoir antagoniste lié à la structure trans de l'acide 2, 4, 5 trichlorocinnamique. L'intensité de la réaction est cependant légèrement inférieure à celle provoquée par son isomère chloré en 2, 3, 6.



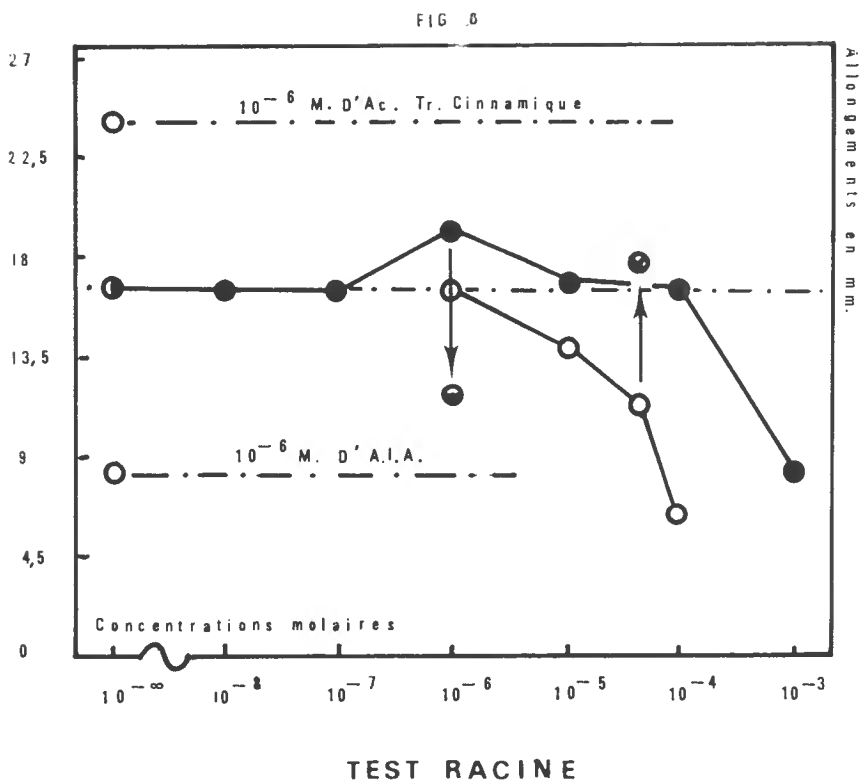
TEST MESOCOTYLE

- Ac. 2,4,5, trichlorocinnamique cis
- Ac. 2,4,5 trichlorocinnamique trans

FIG. 5. — Le test mésocotyle d'avoine montre clairement l'activité des acides 2, 4, 5 trichlorocinnamique cis et trans respectivement comme auxine et antiauxine.

Nos résultats sur les deux tests auxiniques, mésocotyle et racine, nous obligent à conclure que tous les acides cinnamiques cis, quelles que soient leurs substitutions sur le noyau, vinylogues d'acides benzoïques actifs ou non, sont des auxines et leurs isomères trans des antiauxines.

Le principe de vinylogie ne semble donc pas s'appliquer aux phénomènes auxiniques, puisque même les vinylogues d'acides benzoïques non actifs sont actifs.



- Ac. 2,4,5 trichlorocinnamique cis
- ← id. + 10^{-6} M d'Ac. Tr. cinnamique
- :Ac. 2,4,5 trichlorocinnamique trans
- ← : id. + 10^{-6} M d'A.I.A.

FIG. 6. — Sur le test racine de lin l'activité auxinique de l'acide 2, 4, 5 trichlorocinnamique cis est prouvée par addition au milieu d'une concentration donnée d'un antagoniste (ici, l'acide trans cinnamique). De même, l'action anti-auxinique de l'acide 2, 4, 5 trichlorocinnamique trans est démontrée par addition au milieu d'une auxine (ici, l'A.I.A.).

ÅBERG (16) avait déjà constaté qu'un certain nombre d'acides cinnamiques diversément substitués sur le noyau présentaient tous des propriétés phytohormonales, de nature auxinique pour les isomères cis et antiauxiniques pour les dérivés trans. Or, depuis les travaux d'OVERBEEK (14) et de HAAGEN-SMIT et WENT (15), on sait que l'acide cinnamique trans possède un pouvoir antiauxinique et son isomère cis des propriétés auxiniques. Pourtant ces substances sont

des vinylogues de l'acide benzoïque qui, lui, n'a aucune activité. Le pouvoir phytohormonal des acides cinnamiques paraît plutôt tenir à la nature du squelette de la molécule qu'à la substitution sur le noyau. Il n'est cependant pas impossible que dans le cas des acides cinnamiques chlorés, et tout au moins dans une certaine mesure, les deux processus interviennent.

Nos résultats s'ajoutant aux précédents nous mettent devant l'alternative suivante :

— ou bien le principe de vinylogie ne nous permet pas d'expliquer les activités phytohormonales ;

— ou bien nous admettons que les sites protéïques sur lesquels interviennent les acides cinnamiques sont différents de ceux accessibles aux dérivés chlorobenzoïques.

Afin de lever l'ambiguïté liée à la vinylogie, il nous fallait trouver un domaine dans lequel l'acide 2, 3, 6 trichlorobenzoïque ait une action et non l'acide cinnamique.

Nous avons pu trouver un test correspondant à nos exigences ; il s'agit d'études de courbures résultant d'une croissance dissymétrique de la racine de lupin sous l'influence du géotropisme (17).

Après avoir mis en évidence que ni l'acide benzoïque, ni l'acide cinnamique n'avaient de pouvoir antigéotropique, nous avons pu montrer que l'acide 2, 3, 6 trichlorobenzoïque est actif, par contre son isomère de position, l'acide 2, 4, 5 trichlorobenzoïque est sans action sur ce test.

Nous avons alors soumis à ce test les acides 2, 3, 6 et 2, 4, 5 trichlorocinnamiques vinylogues des précédents (tableau I).

La lecture de ces résultats fait apparaître que seuls les vinylogues d'acides benzoïques agissant sur la courbure géotropique sont des antigéotropiques, puisque ni l'acide trans cinnamique, ni l'acide 2, 4, 5 trichlorocinnamique trans vinylogues d'acides benzoïques inactifs n'ont d'action.

Nous pouvons donc conclure que le principe de vinylogie explique pleinement l'existence de l'activité antigéotropique. En effet, la dichloro ortho substitution paraît nécessaire à la présence d'un tel pouvoir et l'effet « moteur » des atomes de chlore semble se transmettre à travers la double liaison jusqu'au groupement carboxylique, indéniablement essentiel à l'existence de toute activité hormonale.

Le principe de vinylogie s'applique donc au phénomène antigéotropique.

En conclusion, cette étude nous a fait remarquer :

1) que l'activité des acides cinnamiques sur l'allongement rectiligne des mésocotyles et des racines est indépendante de la substitution sur le noyau ;

2) que par contre dans le domaine du géotropisme, la chlorosubstitution est essentielle et que le principe de la vinylogie rend compte de ce type d'activité ;

3) que, n'étant pas soumis aux mêmes règles d'activité, il nous semble raisonnable de supposer que l'allongement rectiligne (phénomène auxinique) et la courbure géotropique relèvent de mécanismes biologiques différents.

Un travail ultérieur nous permettra de voir ce qu'il advient de ces activités lorsque l'on ajoute une double liaison supplémentaire aux acides cinnamiques.

TABLEAU I

SUBSTANCES A 10^{-4} MOLLAIRE	INVERSION GÉOTROPIQUE %	AGÉOTROPISME %	INDICE D'EFFICACITÉ
Ac. benzoïque	0	0	0
Ac. 2, 3, 6 trichlorobenzoïque	80	0	80
Ac. 2, 4, 5 trichlorobenzoïque	0	0	0
Ac. trans cinnamique	0	0	0
Ac. 2, 3, 6 trichlorocinnamique trans	50	30	65
Ac. 2, 4, 5 trichlorocinnamique trans	0	0	0

Le test inversion géotropique de racine de lupin se pratique sur des segments de racine disposés dans des boîtes de Pétri contenant une solution à 1,5 % de gélose, 1 % de saccharose et du produit à tester à concentration choisie sous forme de sel de potassium. Les boîtes sont inclinées à 65° sur l'horizontale, à l'obscurité et à 25° durant 48 h. Les segments de racine sont disposés horizontalement et maintenus dans la gélose. Après 48 h on dénombre les racines selon trois cas : courbure normale (géotropisme positif), pas de courbure (agéotropisme), courbure inversée (géotropisme négatif). On calcule le % des racines de chacun des cas et l'on affecte ce % d'un coefficient de : 0 pour un géotropisme normal, 0,5 pour une réaction agéotropique et 1 pour une inversion géotropique. La somme des produits des % par leur coefficient respectif nous donne l'indice d'efficacité qui rend compte de la plus ou moins grande activité antigéotropique du produit testé.

Résumé

Le principe de vinylogie permet d'expliquer un certain nombre de réactions chimiques.

Le but de ce travail est d'examiner s'il est possible d'étendre ce principe à un domaine biologique particulier : celui des phytohormones.

Cette étude décrit l'effet des acides benzoïques et de leurs vinylogues, les acides cinnamiques, sur trois tests : mésocotyle d'avoine, racine de lin et le test antigéotropique de la racine de lupin.

Les résultats obtenus ont permis les conclusions suivantes :

1) Les acides cinnamiques sont actifs (comme auxines pour les isomères *cis* et comme antiauxines pour les isomères *trans*). Cette activité est indépendante de la substitution sur le noyau.

2) Sur le test courbure géotropique, dans la série étudiée, seuls sont actifs, comme antigéotropiques, les acides benzoïques chlorés en 2,6 ; seuls les vinylogues d'acides benzoïques actifs (c'est-à-dire 2,6 dichloro substitués) sont actifs. Le principe de vinylogie permet donc de rendre compte de ce pouvoir phytohormonal.

Summary

The principle of vinylogy allows the explanation of certain chemical reactions. The topic of this work is to see to what extent it is possible to apply this principle to growth regulators.

This study describes the effects of benzoic and cinnamic acids (their vinylogues) on three tests : the oat mesocotyl cylinder test, the flax root test and the test on geotropic response of lupin root. The results lead to the following conclusions :

1) The cinnamic acids are active (as auxins for *cis* isomers and antiauxins for *trans* isomers) whatever their substitution positions may be.

2) On the test lupin root, in the series under examination, the products chloro-substituted at least in 2,6 are the only ones which are active. Only the vinylogue products of active benzoic acids are growth regulators.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) CLAISEN, L. — *Ber.*, 1926, **59**, p. 152.
- (2) MOLHO, D., et J. CARBONNIER. — Publication ultérieure.
- (3) FUSON, R. C. — *Chem. Rev.*, 1935, **16**, 1, p. 27.
- (4) ANGELI, A. — *Mem. Acad. Lincei*, 1924, **14**, 5, p. 627.
- (5) MENTZER, C. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1948, **30**, p. 384.
- (6) KÖGL, F., et D. G. KOSTERMANS. — *Z. Physiol. Chem.*, 1934, **228**, p. 113.
- (7) VELDSTRA, H. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1952, **71**, p. 15.
- (8) NITSCH, J. P., et C. NITSCH. — *Bull. Soc. Bot. de France*, 1958, **105**, p. 402.
- (9) ÅBERG, B. — *Physiologica Plantarum*, 1950, **3**, p. 447.
- (10) CARBONNIER, J. — Mémoire du Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris, 1968.
- (11) SEELIG, E. — *Ann. Chem.*, 1887, **237**, p. 151.

- (12) BÖCK, F., G. LOCK et K. SCHMIDT. — *Monatsh. Chem.*, 1934, **64**, p. 399.
- (13) LINDENFORS, S. — *Ark. Kemi.*, 1957, **10**, p. 561.
- (14) OVERBEEK, J. van, R. BLONDEAU et V. HORNE. — *Amer. J. Bot.*, 1951, **38**, p. 589.
- (15) HAAGEN-SMIT, A. J., et F. W. WENT. — *Proc. Koninkl. Akad. Wetenschap, Amsterdam*, 1935, **38**, p. 852.
- (16) ÅBERG, B. — *Kungl. Lantbrukshögskolans Annaler*, 1961, **27**, p. 99.
- (17) HIRSCH, A. M. — Thèse, Faculté des Sciences de Paris, 1968.
- (18) JONES, R. L., T. P. METCALFE et W. A. SEXTON. — *J. Sci. Food Agric.*, 1954, **1**, p. 32.
- (19) HANSCH, C., et R. M. MUIR. — *Plant Physiol.*, 1950, **25**, p. 389.
- (19) HANSCH, C., R. M. MUIR et R. L. METZEMBERG. — *Plant Physiol.*, 1951, **26**, p. 812.
- (19) MUIR, R. M., et C. HANSCH. — *Plant Physiol.*, 1951, **26**, p. 369.